

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06184472 A**

(43) Date of publication of application: **05.07.1994**

(51) Int. Cl. **C09D 5/44**
H05K 3/06, H05K 3/18

(21) Application number: **04340161**
(22) Date of filing: **21.12.1992**

(71) Applicant: **DAINIPPON TORYO CO LTD**
HITACHI CHEM CO LTD
(72) Inventor: **UEHARA HIDEAKI**
TACHIKI SHIGEO
AMANOKURA HITOSHI
KATO TAKURO
TSUKADA KATSUSHIGE
YAMAZAKI YUJI
YAMADA MASAHARU
SHIOTANI TOSHIHIKO
NAGASHIMA YOSHIHISA

**(54) NEGATIVE TYPE PHOTSENSITIVE
ELECTRODEPOSITION COATING RESIN
COMPOSITION, ELECTRODEPOSITION
COATING BATH AND PRODUCTION OF
RESIST PATTERN USING THE SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a negative type photosensitive electrodeposition coating resin composition, good in electrodeposition properties, remarkably reduced in residual development and having a high resolution.

CONSTITUTION: This negative type photosensitive electrodeposition coating resin composition comprises (a) a resin prepared by introducing thereto a compound having an aromatic ring or a heterocyclic ring and carboxyl or sulfonic acid group in the side chain, and capable of chelating with copper and/or a salt formed from this compound and a basic compound. The electrodeposition coating bath and the method for forming a resist pattern using the resin composition are also provided.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-184472

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/44	P R L	7211-4 J		
H 0 5 K 3/06		H 6921-4 E		
3/18		D 7511-4 E		

審査請求 未請求 請求項の数5(全16頁)

(21)出願番号 特願平4-340161

(22)出願日 平成4年(1992)12月21日

(71)出願人 000003322

大日本塗料株式会社

大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 上原 秀秋

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ネガ型感光性電着塗料樹脂組成物、これを用いた電着塗装浴及びレジストパターンの製造法

(57)【要約】

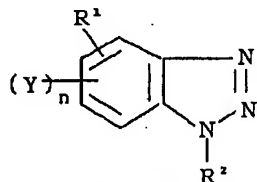
【目的】 電着性が良好で、現像残りが大幅に低減された、高解像度のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物を提供する。

【構成】 (a) 側鎖に、芳香族環もしくは複素環を有し、銅とキレート形成可能な化合物でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有する化合物及び／又は該化合物と塩基性化合物とで形成される塩を導入した樹脂を含有してなるネガ型感光性電着塗料樹脂組成物、これを用いた電着塗装浴及びレジストパターンの製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 側鎖に、芳香族環もしくは複素環を有し、銅とキレート形成可能な化合物でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有する化合物及び／又は該化合物と塩基性化合物とで形成される塩を導入した樹脂を含有してなるネガ型感光性電着塗料樹脂組成物。

【請求項2】 芳香族環もしくは複素環を有し、銅とキ



(I)

(式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基又は $-X-R^3$ （ただし、 X はアルキレン基、シクロアルキレン基又はアルキレンエーテル基であり、 R^3 は水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基もしくはその塩、スルホン酸基もしくはその塩又はジアルキルアミノ基である）を示し、 R^2 は水素原子、水酸基、アルキル基、フェニル基又は $-Z-R^4$ （ただし、 Z はアルキレン基、シクロアルキレン基又はアルキレンエーテル基であり、 R^4 は水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基もしくはその塩、スルホン酸基もしくはその塩又はジアルキルアミノ基である）を示し、 Y はカルボキシル基もしくはその塩又はスルホン酸基もしくはその塩を示し、 n は1～3の整数（ただし、 R^1 又は R^2 中にカルボキシル基もしくはその塩又はスルホン酸基もしくはその塩を有する場合には0でもよい）を示す）。

【請求項3】 (a) 樹脂が (i) アクリル酸及び／又はメタクリル酸を共重合した樹脂、(ii) エポキシ樹脂を不飽和カルボン酸と付加反応させて得られた不飽和化合物に、飽和又は不飽和の多塩基酸無水物を反応させて得られる、側鎖に光反応性不飽和基を有する樹脂、(iii) 共役ジエン重合体又は共役ジエン共重合体から誘導される不飽和ジカルボン酸無水物付加物に、アルコール性水酸基を有する重合性モノマーを反応させることにより得られる、側鎖に光反応性不飽和基を有する樹脂並びに (iv) カルボキシル基を有するアクリル樹脂にグリシジル基を有する重合性モノマーを付加させて得られる、側鎖に光反応性不飽和基を有する樹脂からなる群より選ばれた少なくとも一種の樹脂である請求項1又は2記載のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物を含む電着塗装浴。

【請求項5】 請求項4記載の電着塗装浴に導電性基体を陽極として浸漬し、通電により電着塗装して導電性基体上に電着塗膜を形成し、その後、活性光線を前記電着塗膜に画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法。

レート形成可能な化合物でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有する化合物及び／又は当該化合物と塩基性化合物とで形成される塩が、下記一般式 (I) で表わされる化合物である請求項1記載のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物。

【化1】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ネガ型感光性電着塗料用樹脂組成物、これを用いた電着塗装浴及びレジストパターンの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プリント配線板を製造するに際しては、まず基板上に光硬化性樹脂組成物の層を形成し、ついで活性光線を画像状に照射し、未露光部を現像除去し、レジストパターンを形成している。この工程において、光硬化性樹脂組成物の層の形成には、種々の方法が採用されている。例えば、光硬化性樹脂組成物溶液（塗液）をディップコート、ロールコート、カーテンコート等の塗装方法により塗装する方法、あるいは光硬化性樹脂組成物のライラム（感光性フィルム）を積層する方法が知られている。これらの方法のうち、感光性フィルムを積層する方法は、簡便に均一な厚みの光硬化性樹脂組成物の層が形成できることから、現在主流の方法として採用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 最近、プリント配線板の高密度、高精度化が進むに従って、レジストパターンはより高品質なものが必要となってきた。すなわち、ピンホールがなく、下地の基板表面によく密着したレジストパターンであることが望まれている。かかる要求に対して、現在主流となっている感光性フィルムを積層する方法では限界のあることが知られている。この方法では、基板製造時の打痕、研磨の不均一性、基板内層のガラス布の網目、表面への銅めっきのピット等の不均一等によって生起する基板表面の凹凸への追従性が乏しく、十分な密着性を得ることが困難である。この困難はフィルムの積層を減圧下で行うこと（特公昭59-3740号公報参照）によって回避できるが、これには特殊で高価な装置が必要となる。

【0004】 このようなことが理由となつて、近年再びディップコート、ロールコート、カーテンコート等の溶液塗装方法が見直されるようになってきた。しかしこれ

らの塗装方法では膜厚の制御が困難、膜厚の均一性が不十分、ピンホールの発生等の問題がある。

【0005】そこで最近新たな方法として電着塗装により感光膜を形成する方法が提案されている（特開昭62-235496号公報参照）。この方法によると（1）レジストの密着性が向上する、（2）基板表面の凹凸への追従性が良好である、（3）短時間で膜厚の均一な感光膜を形成できる、（4）塗液が水溶液のため、作業環境の汚染が防止でき、防災上にも問題がない等の利点がある。そのため最近これに適する電着浴の組成に関していくつかの提案がなされている。

【0006】一方、電着塗装方式にはアニオン系とカチオン系の2種があるが、プリント配線板を製造する場合の後工程の容易さから一般にはアニオン系が用いられる。しかし、アニオン系の場合には電着塗装時に銅張積層板から溶出した銅イオンがレジスト材料のカルボキシル基とキレートを形成し、疑似的な架橋をするため、露光後の工程で未露光部をアルカリで現像する際に現像できない（以下、現像残りと呼ぶ）という問題が生じていた。

【0007】そこでその解決のために銅とキレートを形成する化合物、例えば、 β -ジケトン類やアセト酢酸エステル類（特開昭62-262856号公報）、またエチレンジアミンテトラ酢酸もしくはその塩を代表とするアミノポリカルボン酸（特開昭61-247090号公報参照）等のキレート剤を添加するという提案がなされていた。

【0008】しかし、本発明者らが検討したところ、これらの化合物の添加によりむしろ現像残りの程度が悪化する場合もでてくるなど十分な解決策にはなっていなかった。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らが鋭意検討した結果、側鎖に、芳香族環もしくは複素環を有し（片方でも両方でもよい）、銅とキレート形成可能な化合物でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基（片方でも両方でもよい）を有する化合物及び／又は該化合物と塩基性化合物とで形成される塩（以下、キレート形成化合物と呼ぶことがある）を導入した樹脂を電着浴成分として用いることにより現像残りに対して著しい効果を示すことを見出した。

【0010】本発明における前記樹脂を用いることによるもう一つの大きな効果として電着性の向上があげられる。すなわち、前記樹脂を用いることによって、低電圧、もしくは低電流、短時間で所定膜厚の電着膜（感光性膜）が得られる。これは生産性の向上、省エネルギー及び作業安定の向上にとって好都合である。また、本発

明における前記樹脂を用いることによって、従来のキレート剤を加える手法において問題であったキレート剤と他の成分の共進性が悪いことを解消できるので、電着液の管理が容易となる。

【0011】このように本発明になるネガ型感光性電着塗料樹脂組成物を用いることにより電着性が良好で管理のしやすい電着塗装浴を得ることができ、かつそれを用いたレジストパターンの形成においては、現像残りのない高解像度のレジストパターンを得ることができるものである。

【0012】すなわち、本発明は（a）側鎖に、芳香族環もしくは複素環を有し、銅とキレート形成可能な化合物でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有する化合物及び／又は当該化合物と塩基性化合物とで形成される塩を導入した樹脂を含有してなるネガ型感光性電着塗料組成物、これを用いた電着塗装浴並びに前記電着塗装浴に導電性基体を陽極として浸漬し、通電により電着塗装して導電性基体上に電着塗装膜を形成し、その後、活性光線を前記電着塗装膜に画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法に関する。

【0013】以下、本発明について詳述する。本発明のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物は、側鎖に、芳香族環もしくは複素環を有し、銅とキレート形成可能な化合物でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有する化合物及び／又は該化合物と塩基性化合物とで形成される塩を導入した樹脂（（a）成分）を必須成分として含有する。

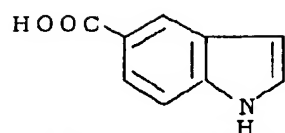
【0014】（a）成分の樹脂は、例えば、芳香族環もしくは複素環を有し、銅とキレート形成可能な化合物でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有する化合物及び／又は該化合物と塩基性化合物とで形成される塩（以下、キレート形成化合物と呼ぶことがある）と後記する（i）、（ii）、（iii）、（iv）等の樹脂とを反応させることにより得ることができる。

【0015】キレート形成化合物としては、特に制限は無いが、好ましくはインドール類及びその塩、インダゾール類及びその塩、ベンゾチアゾール類及びその塩、テトラゾール類及びその塩、チアゾール類及びその塩、チアジアゾール類及びその塩、トリアジン類及びその塩、イミダゾール類及びその塩、トリアゾール類及びその塩、ベンゾトリアゾール類及びその塩などがあげられる。

【0016】インドール類の例としては次に例示する化合物がある。

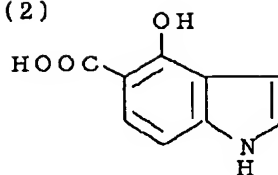
【化2】

(1)



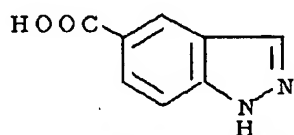
【0017】インダゾール類の例としては次に例示する化合物がある。

(2)



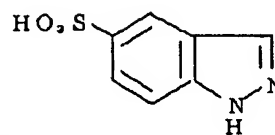
【化3】

(3)



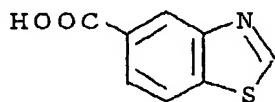
【0018】ベンゾチアゾール類の例としては次に例示する化合物がある。

(4)

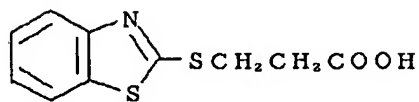


【化4】

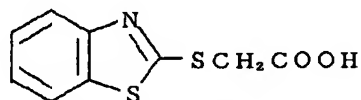
(5)



(6)



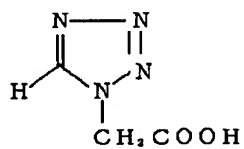
(7)



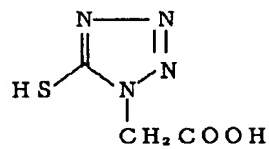
【0019】テトラゾール類の例としては次に例示する化合物がある。

【化5】

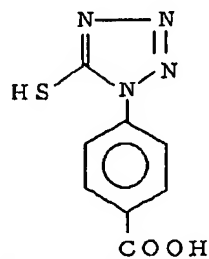
(8)



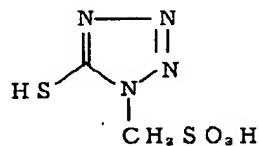
(9)



(10)



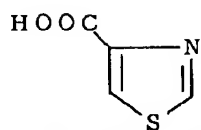
(11)



【0020】チアゾール類の例としては次に例示する化合物がある。

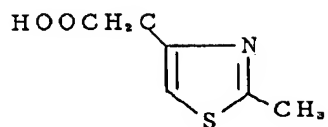
【化6】

(12)



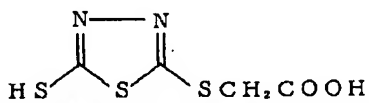
【0021】チアジアゾール類の例としては次に例示する化合物がある。

(13)



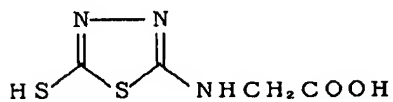
【化7】

(14)



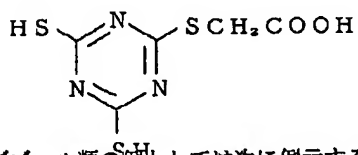
【0022】トリアジン類の例としては次に例示する化合物がある。

(15)



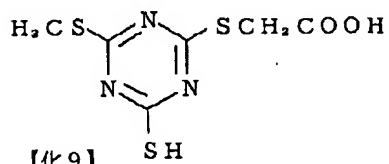
【化8】

(16)



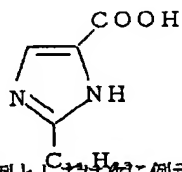
【0023】イミダゾール類の例としては次に例示する化合物がある。

(17)



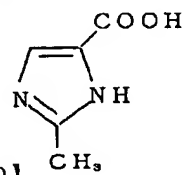
【化9】

(18)



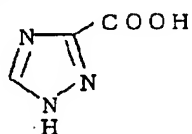
【0024】トリアゾール類の例としては次に例示する化合物がある。

(19)



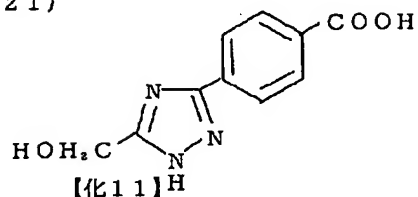
【化10】

(20)



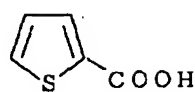
【0025】その他の例としては次に例示する化合物がある。

(21)

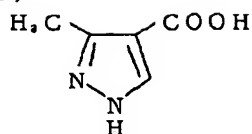


【化11】

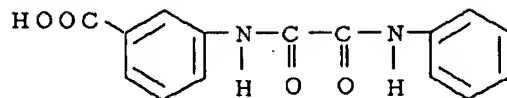
(22)



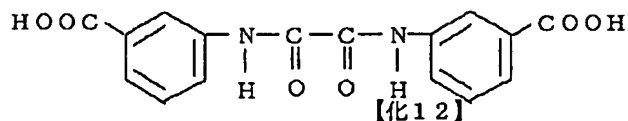
(23)



(24)

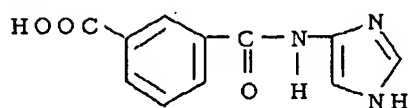


(25)

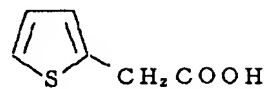


【0026】

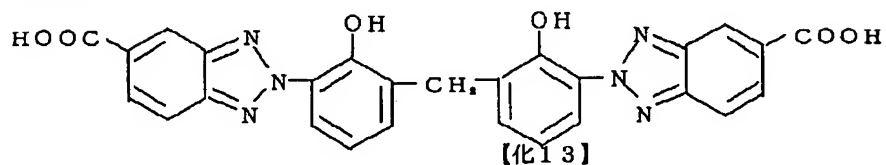
(26)



(27)

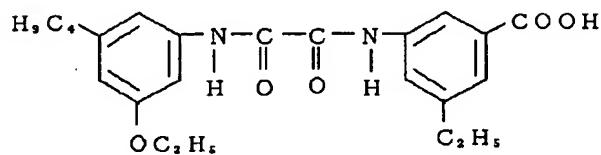


(28)

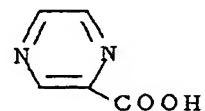


【0027】

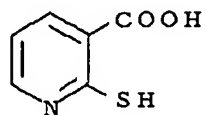
(29)



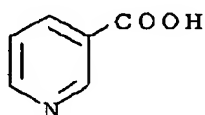
(30)



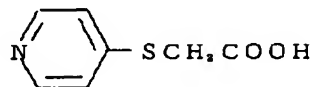
(31)



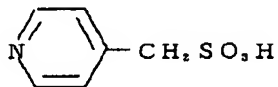
(32)



(33)

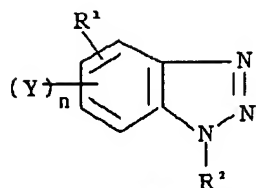


(34)



【0028】キレート形成化合物としては、ベンゾトリ
アゾール類が好ましく、その中でも次の一般式 (I) で

表わされる化合物がより好ましい。
【化14】



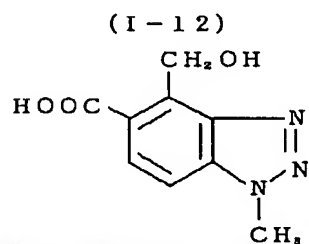
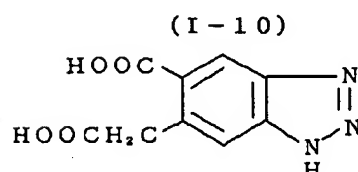
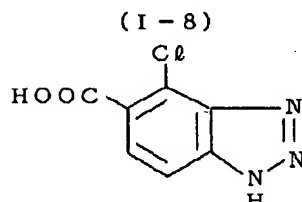
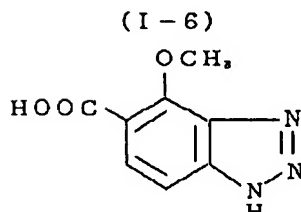
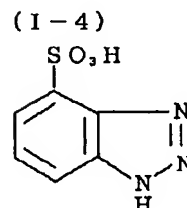
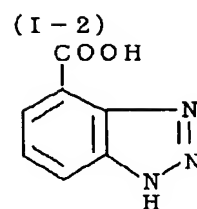
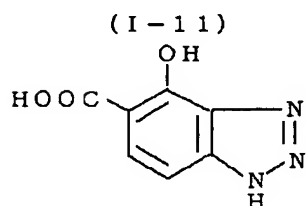
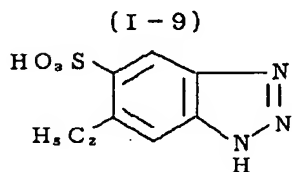
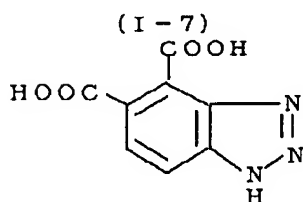
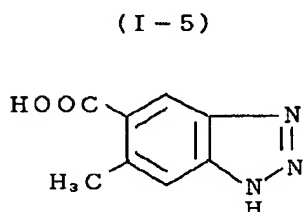
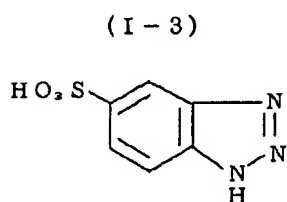
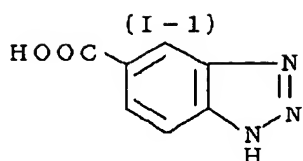
(I)

(式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基又は $-X-R^3$ (ただし、 X はアルキレン基、シクロアルキレン基又はアルキレンエーテル基であり、 R^3 は水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基もしくはその塩、スルホン酸基もしくはその塩又はジアルキルアミノ基である) を示し、 R^2 は水素原子、水酸基、アルキル基、フェニル基又は $-Z-R^4$ (ただし、 Z はアルキレン基、シクロアルキレン基又はアルキレンエーテル基であり、 R^4 は水酸基、アルコキシ基、

カルボキシル基もしくはその塩、スルホン酸基もしくはその塩又はジアルキルアミノ基である) を示し、 Y はカルボキシル基もしくはその塩又はスルホン酸基もしくはその塩を示し、 n は1~3の整数 (ただし、 R^1 又は R^2 中にカルボキシル基もしくはその塩又はスルホン酸基もしくはその塩を有する場合には0でもよい) を示す)

【0029】一般式(I)で表わされる化合物の代表例を下記に示す。

【化15】



【0030】上記に例示した化合物を塩とする場合に用いる塩基性化合物としては、特に制限はないが、通常、有機化合物が好ましく、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、トリー-n-ブチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエチノールアミン、プロピルアミン、ピリジン、モルホリン、ジエタノールアミン等が挙げられ、これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0031】次に、上記のキレート形成化合物をその側

鎖に導入する樹脂の好ましい例として、下記の(i)～(iv)の樹脂について説明するが、これらに限定されるわけではない。

(1) アクリル酸及び／又はメタクリル酸を共重合した樹脂

アクリル酸及び／又はメタクリル酸を必須成分として共重合した酸価20～300の樹脂を塩基性化合物で中和した樹脂である。アクリル酸及びメタクリル酸はそれらの単独で又は両者を組み合わせて用いることができ、その使用量は、樹脂の酸価が20～300の範囲となるよう適宜使用される。樹脂の酸価が20未満では感光性電

着塗料樹脂組成物に塩基性化合物を加えた後、水を加えて水分散させる際の水分散安定性が悪く、組成物が沈降しやすい。また、樹脂の酸価が300を越えると電着膜の外観が劣る。

【0032】この樹脂は、アクリル酸及び／又はメタクリル酸以外に、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-デシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニル等の重合性モノマーを一種以上共重合することにより得られる。

【0033】この中で、メチルメタクリレートが好適で、特に樹脂を構成する共重合モノマーの総量100重量部に対して60～85重量部用いると、レジスト膜の粘着性がなくなり、傷がつきにくく、また、レジスト膜同士を重ねても粘着しないので、レジスト膜を形成した基板を積み重ねることが可能となり好ましい。

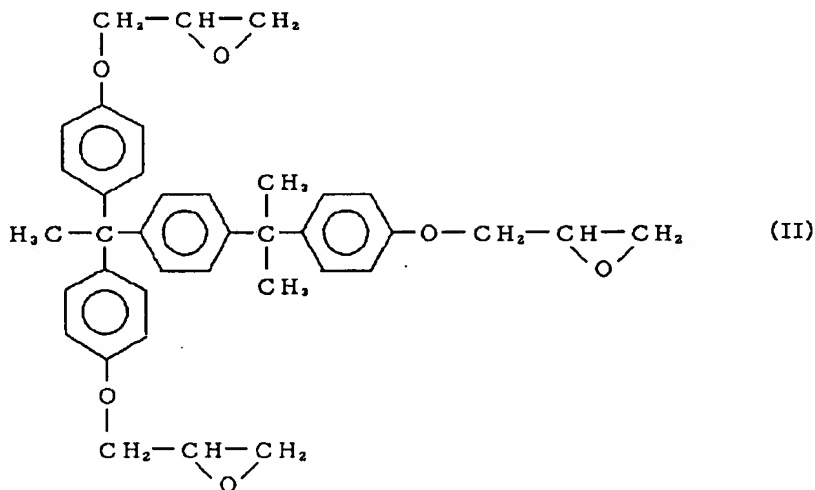
【0034】この樹脂の合成は前記のモノマーを有機溶媒中でアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、過酸化ベンゾイル等の重合開始剤を用いて一般的な溶液重合により得ることができる。この場

合、用いる有機溶媒は電着塗料に供することを考えてジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の親水性有機溶媒を主に用いることが好ましい。もし、トルエン、キシレン、ベンゼン等の疎水性有機溶媒を主に用いた場合には、樹脂合成後、溶媒を留去して前記の親水性溶媒に置き換える必要がある。中和前の樹脂の重量平均分子量（標準ポリスチレン換算）は5,000～150,000の範囲が好ましい。5,000未満ではレジストの機械的強度が弱く、150,000を越えると電着塗装性が劣り、塗膜の外観が劣る傾向がある。

【0035】(ii) エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸とを付加反応させて得られた不飽和化合物に、飽和又は不飽和の多塩基酸無水物を反応させて得られる側鎖に光反応性不飽和基を有する樹脂

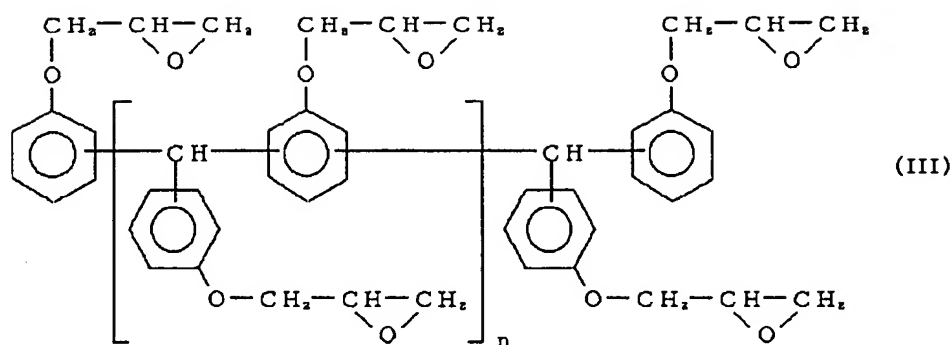
エポキシ樹脂としては、例えば、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、トリソー（ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル、テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、三井石油化学エポキシ（株）からVG3101の商品名で上市されている式(II)

【化16】



で示されるエポキシ樹脂、一般式(III)で示されるエポキシ樹脂

【化17】



(nは、正の整数を示す) 等の少なくとも2個のエポキシ基を有する芳香族系エポキシ樹脂が挙げられる。

【0036】本発明に用いられるノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、オルソクレゾール、フェノール、ハロゲン化フェノール等とアルデヒドを酸触媒の存在下に反応させて得られるノボラック型樹脂のフェノール性水酸基にアルカリの存在下にエピクロヒドリンを反応させて得られるもので、商業的に入手可能である。

【0037】オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、チバ、ガイギー社製、アラルダイトECN1299 (軟化点99℃、エポキシ当量230)、ECN1280 (軟化点80℃、エポキシ当量230)、ECN1273 (軟化点73℃、エポキシ当量230)、日本化薬(株)製、EOCN104 (軟化点90~100℃、エポキシ当量225~245)、EOCN103 (軟化点80~90℃、エポキシ当量215~235)、EOCN102 (軟化点70~80℃、エポキシ当量215~235)、EOCN101 (軟化点65~69℃、エポキシ当量205~225)などが挙げられる。フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、シェル社製、エピコート152 (エポキシ当量175)、エピコート154 (エポキシ当量176~181)、ダウケミカル社製のDEN431 (エポキシ当量172~179)、DEN438 (エポキシ当量175~182)、東都化成(株)製、YDPN-638 (エポキシ当量170~190)、YDPN-601 (エポキシ当量180~220)、YDPN-602 (エポキシ当量180~220)などが挙げられる。ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、日本化薬(株)製、BREN (エポキシ当量270~300、臭素含有量35~37%、軟化点80~90℃)等の臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。上記一般式(III)で示されるエポキシ樹脂としては、例えば日本化薬(株)製EPN-501H (エポキシ当量164)、EPPN-502H (エポキシ当量168)、EOCN-1020 (エポキシ当量199)等が挙げられる。

【0038】また、不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、β-フリルアクリル酸、β-スチ

リルアクリル酸、α-シアノケイ皮酸、ケイ皮酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸などが挙げられる。これらの不飽和カルボン酸を単独でもしくは2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0039】少なくとも2個のエポキシ基を有する芳香族系エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸との付加反応は、常法により行われるが、酸当量/エポキシ当量比を0.5~1.1の範囲とすることが好ましい。酸当量/エポキシ当量比が0.5未満では、露光後の現像処理により光硬化被膜が膨潤し易く、酸当量/エポキシ当量比が1.1を越える場合には、遊離の不飽和カルボン酸量が多くなるため、皮膚刺激等、安全上好ましくない傾向がある。

【0040】芳香族系エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸とを付加反応させて得られる不飽和化合物は、例えば、前記芳香族系エポキシ樹脂をメチルエチルケトン、メチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、エチルセロソルブアセテート、シクロヘキサノンなどの不活性有機溶剤に溶解し、触媒として例えば、トリエチルアミン、トリーn-ブチルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン等の三級アミン、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム等の四級アンモニウム塩などを、また重合禁止剤として、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノールなどを用い、70~110℃で前記不飽和カルボン酸と上記の当量比の範囲で撹拌反応させることにより得ることができる。

【0041】次に、上記で得られた不飽和化合物中の水酸基及び残存エポキシ基と反応させる飽和又は不飽和の多塩基酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水メチル2置換ブテニルテトラヒドロフタル酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水アルケニル酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバリル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、無水マレイン酸のリノレイン酸付加物、無水クロレンド酸、メチルシクロペンタジエンの無水マレイン酸付加物、無水アルキル化エンドアルキレンテトラヒドロフタル酸等を挙げることができ

る。

【0042】本発明において、これらの多塩基酸無水物と前記不飽和化合物との反応は、アルカリ水溶液による現像性及び光硬化膜の膨潤性の点から酸当量/水酸基当量比を0.6~2.0の範囲として常法により行うことが好ましい。なお、ここでの酸当量については、例えば、多塩基酸無水物である無水フタル酸は、2価の酸として扱い、1モルが2当量と考える（反応では、無水フタル酸一分子について、一つのカルボキシル基が反応してエステル化し、もう一つのカルボキシル基は反応せず残存した、いわゆるハーフエステルができる）。前記不飽和化合物はエポキシ基を有しているの、多塩基酸無水物の二級水酸基への反応により生成するカルボキシル基とエポキシ基との反応が起こり、得られるオリゴマーのカルボキシル基濃度が低下する。このため、予め、多塩基酸無水物の使用量を、その低下分に見合うだけ多くすることが望ましい。このようにして得られた光重合性樹脂の中では、フェノールノボラック型エポキシ樹脂/アクリル酸/無水テトラヒドロフタル酸クレゾールノボラック型エポキシ樹脂/アクリル酸/無水テトラヒドロフタル酸などが好ましい。

【0043】(iii) 共役ジエン重合体又は共役ジエン共重合体から誘導される不飽和ジカルボン酸無水物付加物に、アルコール性水酸基を有する重合性モノマーを反応させることにより得られる、側鎖に光反応性不飽和基を有する樹脂

共役ジエン重合体又は共役ジエン共重合体とは、ブタジエン及びイソプレン等の炭素数4~5の共役ジオレフィンの低重合体又はこれらの共役ジオレフィンの一種又は二種以上とエチレン性不飽和結合を有するこれらの共役ジオレフィン以外のモノマー、特にイソブチレン、ジイソブチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルトルエンのような脂肪族又は芳香族モノマーとの低重合度共重合体である。これらは二種類以上を組み合わせ用いてもよい。上記共役ジエン重合体又は共役ジエン共重合体は、ビニル基含有量が50モル%以上で、数平均分子量が400~5,000の範囲が好ましい。ビニル基含有量が50モル%未満では架橋密度が小さく好ましくない。

【0044】次に、これら共役ジエン重合体又は共役ジエン共重合体に付加させる不飽和ジカルボン酸無水物としては、前記したエポキシ基と反応させると同様の不飽和ジカルボン酸無水物、例えば、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、クロル無水マレイン酸などが挙げられる。共役ジエン重合体又は共役ジエン共重合体と不飽和ジカルボン酸無水物との付加反応は、通常、溶媒中で、反応温度100~200℃で行われる。このときの留意点として、溶媒は乾燥を十分にしておくこと、不飽和基の重合反応を防止するために、ハイドロキノン等の重合禁止剤を添加しておくことなどが挙げられる。

【0045】次いで、上記の付加反応で得られた不飽和ジカルボン酸無水物付加物に、反応させるアルコール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

【0046】不飽和ジカルボン酸無水物付加物とアルコール性水酸基を有する重合性モノマーとの反応は、エステル化反応のため比較的容易に起こり、溶媒中で、反応温度120℃以下で行われる。このとき、塩基物質の添加により、反応は促進され、また、上記付加反応で述べた点を留意する必要がある。

【0047】(iv) カルボキシル基を有するアクリル樹脂にグリシジル基を有する重合性モノマーを付加させて得られる側鎖に光反応性不飽和基を有する樹脂
カルボキシル基を有するアクリル樹脂とは、アクリル酸又はメタクリル酸と、(メタ)アクリル酸エステル類の重合性モノマー、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどを一種以上共重合した樹脂をいう。この樹脂に、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのグリシジル基を有する重合性モノマーを付加させることにより、目標の光重合性樹脂が得られる。上記の付加反応は、通常、テトラエチルアンモニウムブロマイドなどの触媒を用いて、80~130℃で反応させて行うことができる。

【0048】上記(ii)、(iii)及び(iv)の樹脂の酸価は、(i)と同様に20~300の範囲内でなければならない。この理由は、(i)の樹脂の場合と同様である。また、(ii)、(iii)及び(iv)の樹脂の数平均分子量は、400~50,000の範囲が好ましい。400未満ではレジストの機械強度が弱く、50,000を越えると電着塗装性が劣り、塗膜の外観が劣る傾向がある。(ii)、(iii)及び(iv)の樹脂中の光反応性不飽和基の濃度(不飽和当量ともいい、例えば、この値が100だと、樹脂の数平均分子量100当たり1個の不飽和基を有することになる)は好ましくは、200~2,000、より好ましくは、300~1,500の範囲で用いられる。光反応性不飽和基の濃度が200未満では、光硬化後のレジストがもろく、また2,000を越えると光感度が低下する。

【0049】これら(i)~(iv)の樹脂の側鎖に、キレート形成化合物を導入する方法としては特に制限はないが、樹脂中の水酸基と化合物中のカルボキシル基やスルホン酸基もしくは樹脂中のカルボキシル基と化合物中の水酸基とのエステル化反応で樹脂と化合物とを結合することが好ましい。エステル化反応は、カルボキシル基及び水酸基をもたない。例えば、トルエン、キシレン、

ジオキサンなどの有機溶剤に樹脂及び前記化合物を溶解し、濃硫酸、塩酸、リン酸などを触媒として、還流下で生成する水を留去しながら反応を進めることにより行なわれる。反応を温和な条件で行うために、カルボキシル基をいったん、五塩化リン三塩化リン、塩化チオニル、塩化スルフリルなどを用いて酸塩化物とし、次いで、前記した有機溶剤中で、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ピリジンなどの脱塩酸剤存在下で、酸塩化物と水酸基とを反応させてエステル化を進めることもできる。

【0050】また、このように合成した樹脂の側鎖にキレート形成化合物を導入するのではなく、例えば (i) や (iv) のアクリル樹脂の場合には、予じめ、樹脂の共重合成分の重合性モノマーにキレート形成化合物を導入し、キレート形成化合物を導入した重合性モノマーを共重合することにより、側鎖にキレート形成化合物を導入した樹脂を得ることもできる。この方法に好適な重合性モノマーとして、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、イソシアナートエチル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレートなどがある。前記モノマーとキレート形成化合物とを反応させることにより、キレート形成化合物を導入した重合性モノマーを得ることができる。

【0051】樹脂の側鎖に導入する芳香族環もしくは複素環を有し、銅とキレート形成可能な化合物でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有する化合物及び／又は当該化合物と塩基性化合物とで形成される塩は、導入する前の樹脂100重量部に対し、0.1～20重量部、好ましくは、0.5～10重量部導入される。導入量が0.1重量部未満では、導入した効果がなく、20重量部を越えると、樹脂の水分散性が低下する傾向がある。

【0052】本発明のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物には、さらに光重合性不飽和結合を分子内に2個以上有する非水溶性モノマーを用いることができる。特に、前述した樹脂のうち、(a) アクリル酸及び／又はメタクリル酸を共重合した樹脂のように、樹脂自体が光重合性をもたない場合には、光重合性不飽和結合を分子内に2個以上有する非水溶性モノマーの使用は必須である。

【0053】この光重合性不飽和結合を分子内に2個以上有する非水溶性モノマーとしては、例えばエチレングリコールを一つ以上縮合したポリエチレングリコールを除く多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、例えばトリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、

例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ (メタ) アクリレート等、多価カルボン酸、例えば無水フタル酸等と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質、例えば β -ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート等のエステル化合物等が用いられ、更にはウレタン骨格をもったウレタンジアクリレート化合物等も用いることができ、いずれにしても、非水溶性で光照射により硬化するものであればよい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0054】該モノマーの使用量は、樹脂が (i) の場合には、樹脂及びモノマーの総量100重量部にたいして15～50重量部、好ましくは25～40重量部の範囲であることが好ましい。使用量が15重量部未満では光に対する感度が低下し、また50重量部を越えるとレジストがもろくなる傾向がある。樹脂が (ii) ～ (iv) のように光重合性を有する場合には樹脂100重量部に対して30重量部以下で用いることができる。30重量部を越えると光硬化後のレジストがもろくなる傾向がある。

【0055】本発明のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物には、さらに非水溶性開始剤を用いることが好ましい。非水溶性光開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノンの芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、2-(α -クロロフェニル)-4, 5-ジフェルイミダゾール二量体、2-(α -クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0056】非水溶性光開始剤の使用量は樹脂及び非水溶性モノマーの総量100重量部に対して0.1～15重量部の範囲であることが好ましく、0.2～10重量部の範囲であることがより好ましい。使用量が0.1重量部未満では光に対する感度が低下する傾向があり、15重量部を越えると露光の際に組成物の表面での光吸収が増大し、内部の光硬化が不十分となる傾向がある。

【0057】本発明のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物には、さらに染料、顔料等の着色剤を含有させてもよい。着色剤としては、例えば、フクシン、オーラミン塩基、クリスタルバイオレット、ピクトリアピュアブルー、マラカイトグリーン、メチルオレンジ、アシッドバイオレットRRH等が用いられる。

【0058】さらに、本発明のネガ型感光性電着塗料樹

脂組成物には、熱重合禁止剤、可塑剤、接着促進剤、無機フィラーなどを添加してもよい。

【0059】以上述べた樹脂、モノマー、光開始剤、その他添加剤を含む電着塗装浴を作製するにはまずそれらを前述した親水性有機溶媒に均一に溶解させた溶液とすることが望ましい。この場合、樹脂を合成する際に用いた親水性有機溶媒をそのまま用いてもよく、いったん合成溶媒を留去した後、別の親水性有機溶媒を加えてもよい。また親水性有機溶媒は2種類以上でもよい。親水性有機溶媒の使用量は樹脂、モノマー、光開始剤、その他添加剤を含む固形分100重量部に対し300重量部以下の範囲とすることが好ましい。次に、前記の溶液に塩基性化合物を加えて樹脂中に含まれるカルボキシル基を中和することにより、水溶化または水分散化を容易にした樹脂とすることにより調製することができる。

【0060】ここで用いる塩基性化合物としては特に制限はないが、例えば、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、ジメチルアミノエタノール、モルホリン等が挙げられ、これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0061】これら塩基性化合物の使用量は中和前の樹脂中のカルボキシル基1当量に対して0.3～1.0当量とすることが好ましく、0.4～1.0当量とすることがより好ましい。0.3当量未満では電着塗装浴の水分散安定性が低下する傾向があり、1.0当量を越えると電着塗装後の塗膜厚が薄くなり、外観が低下する傾向がある。

【0062】また、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基性の無機化合物は、ネガ型感光性電着塗料樹脂組成物の加水分解を起こしやすいので使用しない方がよい。

【0063】電着塗装浴は、通常ネガ型感光性電着塗料樹脂組成物に水を加えて、水に溶解もしくは分散させて作製することができる。電着塗装浴の固形分は5～20重量%、またpHは25℃で6.0～9.0の範囲とすることが管理、電着性等の点からも好ましい。pHを上記の好ましい範囲に合わせるために後から前記の塩基性の有機化合物を加えて調節してもよい。

【0064】また、ネガ型感光性電着塗料樹脂組成物を含む電着塗装浴の水分散性や分散安定性を高めるために非イオン性界面活性剤、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤等を適宜加えることもできる。

【0065】電着塗装時の塗布量を多くするために、トルエン、キシレン、2-エチルヘキシルアルコール等の疎水性溶媒も適宜加えることができる。

【0066】このようにして得られた電着塗装浴を用いて導電性の基体に電着塗装するには、導電性の基体を陽極として電着塗装浴中に浸漬し、通常、50～400Vの直流電圧又は50～400mA/dm²の直流電流を10秒

～5分間印加して行われる。得られた塗膜の膜厚は5～50μmであることが好ましい。このときの電着塗装浴の温度を15～30℃に管理することが好ましい。

【0067】電着塗装後、電着塗装浴から被塗物を引き上げ、水洗、水切りした後、熱風等で乾燥させる。この際、乾燥温度が高いと塗膜が熱硬化し、露光後の現像工程で一部が現像残りとなるため、通常、120℃以下で乾燥することが望ましい。

【0068】このようにして得られた電着塗装膜の上に、該膜の保護や次の露光時の酸素による硬化阻害を防止するために、ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーの皮膜を約1～10μm程度の膜厚で形成してもよい。

【0069】ついで該塗装膜に活性光線を画像状に照射し、該塗装膜の露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去し光硬化したレジストパターンを得ることができる。活性光線の光源としては、波長300～450nmの光線を発するもの、例えば水銀蒸気アーク、カーボンアーク、キセノンアーク等が好ましく用いられる。

【0070】現像は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水を吹きつけるか、アルカリ水に浸漬するなどして行うことができる。

【0071】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

実施例1

攪拌機、還流冷却機、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えたフラスコに、エチルセロソルブアセテート1130gを加え攪拌し、窒素ガスを吹き込みながら90℃に加温した。温度が90℃で一定になったところで、メタクリル酸216g、メチルメタクリレート564g、エチルアクリレート214g及びアゾビスイソブチロニトリル30gを混合した液を3時間かけてフラスコ内に滴下した。その後、90℃で3.5時間攪拌しながら保温した。3.5時間後にアゾビスジメチルパレロニトリル15gをトルエン100gに溶かした溶液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後、90℃で4時間攪拌しながら保温した。

【0072】このようにして得られた樹脂の重量平均分子量は24,000、酸価は140であった。また樹脂溶液の固形分は45.0重量%であった。

【0073】次に、この樹脂溶液888g（樹脂分400g）に、本文中の化合物（I-15）17.5g、トルエン200g及び硫酸4gを加え、加熱攪拌した。溶剤を還流させながら生成した水を反応系外に留去した。留去した水が約1.2ミリリットルになった時点で反応をとめ、溶液を冷却したのち、メタノール中に徐々に加えて樹脂を再沈させた。再沈した樹脂を2度、メタノールで洗浄したのち、乾燥させて固形の樹脂を得た。

【0074】このようにして得られた樹脂300gにプロピレングリコールモノメチルエーテル400gを加え

て溶解し、次いで、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジメタクリレート（新中村化学工業製、商品名NKエステルBPE-200）150g、ヘキサンジオールジメタクリレート（新中村化学工業製、商品名NKエステルHD）25g、ベンゾフェノン33g及びN, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン0.8gを加えて溶解した。この溶液に塩基性化合物としてのトリエチルアミン40gを加えて樹脂を中和した。

【0075】この溶液を攪拌しながらイオン交換水4, 200gを徐々に加えて電着塗装浴を得た。この電着塗装浴の固形分は約10重量%、pHは25℃で約7.3であった。

【0076】実施例2

イソシアナートエチルメタクリレート111g、前記した化合物（I-12）210g及びジオキサン400gからなる溶液を、攪拌しながら55℃で15時間反応させた。得られたモノマー溶液113g、メタクリル酸198g、メチルメタクリレート352g、エチルアクリレート290g、n-ブチルメタクリレート110g及びアゾビスイソブチロニトリル10gを混合した液を窒素ガスを吹き込みながら90℃に加温してあるプロピレングリコールモノプロピルエーテル1100gが入ったフラスコ内に、2時間かけて滴下し、その後90℃で3時間攪拌しながら保温した。3時間後にアゾビスイソバレロニトリル3gをジオキサン100gに溶かした溶液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後、90℃で4時間攪拌しながら保温した。

【0077】このようにして得られた樹脂の重量平均分子量は41,000、酸価は128であった。また樹脂溶液の固形分は44.6重量%であった。

【0078】次にこの樹脂溶液600gに、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬製、商品名DPHA）120g、ベンゾフェノン30g及びN, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン1gを加えて溶解し、この溶液に塩基性の有機化合物としてトリエチルアミン30gを加えて溶解し、溶液中の樹脂を中和した。

【0079】次いで、この溶液を攪拌しながらイオン交換水3400gを徐々に加えて電着塗装浴を得た。この電着塗装浴の固形分は約10重量%、pHは25℃で約7.4であった。

【0080】実施例3

還流冷却管と窒素ガス導入管を備えたフラスコに、数平均分子量1,000で、1,2結合65%の液状ブタジエン重合体322g、無水マレイン酸245g、キシレン10g及びAW-500（川口化学製）1.5gを加え、窒素気流下に190℃で5時間反応させた。反応後、未反応無水マレイン酸及びキシレンを留去し、酸価470のマレイン化ブタジエン重合体を得た。

【0081】上記のマレイン化ブタジエン重合体200g、ジアセトンアルコール180g及びヒドロキノン0.3gを還流冷却管と空気吹き込み装置をもったフラスコに入れ、70℃に加温して溶液とした。この溶液に空気を吹き込みながら、2-ヒドロキシエチルアクリレート104g及びトリエチルアミン16gを加え、70℃で8時間反応させた。反応液に希塩酸を入れて液のpHを約6にした後、反応液を水に入れて樹脂を再沈させた。2度、メタノール洗浄を行い乾燥により樹脂（酸価160、数平均分子量は約1,800）を得た。

【0082】次に、この樹脂400gにエチルセロソルブアセテート1,000gを加えて溶解し、さらに、本文中の化合物（21）のジエチルアミン塩24g、トルエン200g及び硫酸5gを加え、加熱攪拌した。溶剤を還流させながら生成した水を系外に留去した。留去した水が約1.3ミリリットルになった時点で反応溶液を冷却したのち、メタノール中に徐々に加えて樹脂を再沈した。再沈した樹脂を2度、メタノールで洗浄したのち、乾燥させて固形の樹脂を得た。

【0083】このようにして得た樹脂300gにジアセトンアルコール400gを加えて溶解し、次いで、ベンゾフェノン30g及びN, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン1.0gを加えて溶解した。この溶液に塩基性化合物としてのトリエチルアミン35gを加えて樹脂を中和した。

【0084】この溶液を攪拌しながらイオン交換水2,600gを徐々に加えて電着塗装浴を得た。この電着塗装浴の固形分は約10重量%、pHは25℃で約7.2であった。

【0085】実施例4

温度計、攪拌装置、冷却管及び滴下装置のついたフラスコに、エピコート152（シェル社製、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量175）175g及びジオキサン40gを加え、100℃に昇温した。そこに、アクリル酸54g、本文中の化合物（6）12g、p-キノン0.1g、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム0.3g及びジオキサン50gの混合液を1時間かけて均一に滴下した。滴下後、100℃で10時間攪拌を続け、反応系の酸価を1以下にした後、60℃に冷却した。次いで、無水テトラヒドロフタル酸105g及びジオキサン170gを加えて、約2時間かけて100℃に昇温し、100℃でさらに10時間攪拌を続け、反応系の酸価を61とし、固形分57重量%の樹脂溶液（樹脂の数平均分子量は約700）を得た。

【0086】この樹脂溶液380gにベンゾフェノン25g、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン1g及びジオキサン150gを加えて溶解した。

【0087】この溶液に塩基性化合物としてのトリエチルアミン24gを加えて溶解し、溶液中の樹脂を中和し

た。次いで、この溶液を攪拌しながらイオン交換水1, 900 gを徐々に加えて電着塗装浴を得た。電着塗装浴の固形分は約10重量%、pHは25℃で約7.4であった。

【0088】実施例5

温度計、攪拌装置、冷却管及び空気吹き込み装置を備えたフラスコにグリシジルメタクリレート43 g、前記した化合物(19)50 g、ハイドロキノン0.3 g、テトラエチルアンモニウムブロマイド1.5 g及びトルエン300 gを加えて、空気を吹き込みながら還流下で8時間反応させた。反応後、溶液を冷却し、そこに5重量%の炭酸ソーダ水溶液を加えてよく攪拌し、分液ロートによりトルエン相を取り出し、トルエン相を2度水洗した。

【0089】次に、温度計、攪拌装置、冷却管、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えたフラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテル250 gを加え、窒素ガスを吹き込みながら攪拌して、110℃に加温した。温度が110℃で一定になったところで、アクリル酸60 g、メチルメタクリレート150 g、2-エチルヘキシルアクリレート60 g、上記のトルエン溶液140 g及びアゾビスイソブチロニトリル6 gを混合した液を2.5時間かけてフラスコ内に滴下し、その後、110℃で3時間攪拌しながら保温した。3時間後にアゾビスバロニトリル3 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテル30 gの混合液を15分かけてさらに滴下し、その後、110℃で5時間攪拌しながら保温した。

【0090】次にこの溶液にグリシジルメタクリレート75 g、ハイドロキノン0.4 g及びテトラエチルアンモニウムブロマイド1.8 gを加えて、窒素の代わりに空気を吹き込みながら110℃で7時間反応させて、酸価48、固形分49重量%の樹脂溶液(樹脂の数平均分子量は約20,000)を得た。

【0091】この樹脂溶液500 gにベンゾフェノン22 g、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン0.8 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテル30 gを加えて溶解した。この溶液に塩基性化合物としてのトリエチルアミン20 gを加えて溶解し、溶液中の樹脂を中和した。次いでこの溶液を攪拌しながらイオン交換水2, 100 gを徐々に加えて電着塗装浴を得た。電着塗装浴の固形分は約10重量%、pHは25℃で約7.3であった。

【0092】比較例1

実施例1のうち、前記した化合物(1-15)をエステル化する前の樹脂溶液(固形分45.0重量%)から溶剤を留去し、固形の樹脂を得た。この樹脂を実施例1の樹脂の代わりに用いる以外は、すべて実施例1と同様の条件、方法で電着塗装浴を作製した。

【0093】比較例2

実施例2で示したイソシアナートエチルメタクリレート

に前記した化合物(1-12)をウレタン結合で導入したモノマー溶液113 gの代わりに、メチルメタクリレートを352 gから402 g、予じめフラスコ内に入れたプロピレングリコールモノプロピルエーテルを1100 gから1163 gにそれぞれ増量する以外は、実施例2と同様の条件、方法で電着塗装浴を作製した。

【0094】比較例3

実施例3で示したマレイン化ブタジエン重合体に2-ヒドロキシエチルアクリレートを反応させた液から、再沈し、乾燥により得た樹脂300 gを、その後の前記した化合物(21)のジエチルアミン塩をエステル化により導入する工程を省略して、そのままジアセトンアルコール400 gに加えて溶解し、その後は実施例3と同様の材料、条件、方法で電着塗装浴を作製した。

【0095】比較例4

実施例4に示すエポキシ樹脂にアクリル酸及び前記した化合物(6)を付加させる反応で、付加させるものはアクリル酸のみとし、前記した化合物(6)は付加させないこと以外は、実施例4と同様の条件、方法で電着塗装浴を作製した。

【0096】比較例5

実施例5に示すグリシジルメタクリレートに前記した化合物(19)を付加したモノマーを共重合する替わりに、すなわち、モノマーのトルエン溶液140 gを用いる替わりに、メチルメタクリレートを150 gから180 g、予めフラスコ内に入れたプロピレングリコールモノメチルエーテルを250 gから360 gにそれぞれ増量する以外は、実施例5と同様の条件、方法で電着塗装浴を作製した。

【0097】実施例1~5及び比較例1~5の各電着塗装浴にガラスエポキシ銅張積層板(日立化成工業(株)製、MCL-E-61)(200mm×75mm)を陽極として、ステンレス板(SUS304)(形状200mm×75mm×1mm)を陰極として浸漬し、25℃の温度で直流電圧を3分間印加し、上記銅張積層板の表面に電着塗装膜(感光膜)を形成した。このときの印加電圧と電着塗装膜の膜厚を表1に示す。この後、水洗、水切り後80℃で15分乾燥した。

【0098】このものにネガマスクを介して3kW高圧水銀灯で200mJ/cm²の光量を画像状に露光した後、1重量%の炭酸ナトリウム水溶液で現像を行った。このとき、現像残りの有無を確認する目的で、現像後の基板を1重量%の塩化銅水溶液に60秒間浸漬し、未露光部の基板のエッチングされた程度を目視で観察した。その結果を表1に示す。

【0099】表1から、本発明になる側鎖に、芳香族環もしくは複素環を有し、銅とキレート形成可能な化合物でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有する化合物及び/又は当該化合物と塩基性化合物とで形成される塩を導入した樹脂を用いた実施例1~5は、それを用

いない比較例1～5に比べていずれも低電圧で同等以上の膜厚が得られ、電着性が向上していることが分かる。

【0100】また、未露光部のエッチング性は、比較例1～5の場合には現像残りがあって完全にはエッチングされないのに対し、実施例1～5の場合は完全にエッチ

ングされ、現像残りはないことが分かった。もちろん、現像後に得られた実施例1～5のレジストパターンは解像度60 μ mの良好なレジスト形状を有していた。

【0101】

【表1】

表 1 電着性と現像残り

	印加電圧 (V)	電着塗装膜の膜厚 (μ m)	未露光部の ¹⁾ エッチング性
実施例1	150	15	○
比較例1	200	13	×
実施例2	150	14	○
比較例2	200	13	×
実施例3	170	15	○
比較例3	200	13	×
実施例4	180	16	○
比較例4	200	16	×
実施例5	170	16	○
比較例5	200	15	×

注1) 未露光部のエッチング性

○：良好（現像残りなし）、×：不良（現像残りあり）

【0102】

【発明の効果】本発明のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物を含む電着塗装浴を用いたレジストパターンの製造法によって、従来に比べて電着性が向上し、また、露光、

現像により現像残りのまったくない高解像度のレジストパターンを得ることができる。本発明のレジストパターンの製造法によって得られるレジストをレリーフとして使用したり、銅張積層板を基体として用いて、エッチング又はめっき用のフォトリソの形成に適用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 立木 繁雄
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 天野倉 仁
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 加藤 琢郎
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 塚田 勝重
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 山崎 雄治
栃木県大田原市下石上1382番12号 大日本塗料株式会社那須工場内

(72)発明者 山田 正治
栃木県大田原市下石上1382番12号 大日本塗料株式会社那須工場内

(72)発明者 塩谷 俊彦
栃木県大田原市下石上1382番12号 大日本塗料株式会社那須工場内

(72)発明者 長島 義久
栃木県大田原市下石上1382番12号 大日本塗料株式会社那須工場内